



TITLE:

アモルファスアントラセンの蛍光
(I. 分子とその集合体, 強結合電子・
格子系の動的物性, 科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

小林, 孝嘉

CITATION:

小林, 孝嘉. アモルファスアントラセンの蛍光(I. 分子とその集合体, 強結合電子・格子系の動的物性, 科研費研究会報告). 物性研究 1982, 38(2): A11-A13

ISSUE DATE:

1982-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90608>

RIGHT:

1 はじめに

太陽電池などの実用的な必要性や理論的な興味から、シリコンをはじめとするアモルファス状態半導体の光物性などの研究が広範囲にわたって行なわれている。しかしながら有機化合物のアモルファス状態の研究は今までにはほとんどなされていない。そこで我々は有機化合物のアモルファス状態と調べて、アモルファス無機半導体や有機結晶と比較研究することを試みた。代表的な芳香族化合物であるアントラセンのアモルファス状態に着目し、光物性特に励起状態の電子状態及び、その励起状態の失活過程が結晶とどのように異なっているかを調べるために、励起状態の情報と直接反映している蛍光寿命と測定した。

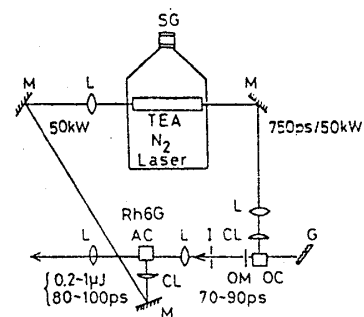
励起直後の情報と得るための、サブナノ秒領域の分光法に利用できるピコ秒パルス光源には、モード同期レーザーがあるが、極めて高価である。ここではピコ秒分光と普及させる最も大きい障害である高価な光源の代わりに、安価、簡便な光源として大気圧 (TEA) N_2 レーザーと色素レーザーとを自作した。TEA N_2 レーザーは尖頭出力 50 kW パルス幅 750 ps、くり返し ~ 10 Hz が得られた。TEA N_2 レーザー励起で、波長可変ローダミン 6 G 色素レーザーを発振及び一段増幅した結果、尖頭出力 5 kW、パルス幅 80~100 ps を得た。

2. 実験

2-1 TEA N_2 レーザーと色素レーザーの製作

自作した TEA N_2 レーザーと色素レーザーの概略図を図 1 に示す。TEA N_2 レーザーは放電長 250 mm のフルームライン型である。反射鏡はなく両端からレーザー光を発する。一方で色素レーザーの発振器用色素セル (OC) と、他方で増幅器用色素セル (AC) を励起する。

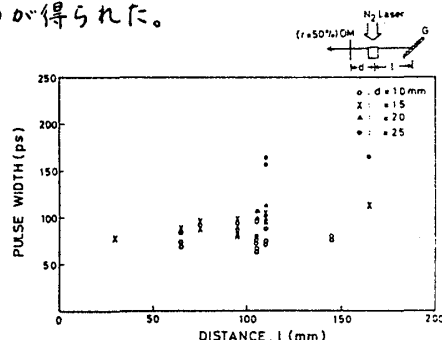
TEA N_2 レーザー、ローダミン 6 G 色素レーザーの出力とパルス波形を測定した。出力測定にはレーザー出力計 (Molelectron J3) と、パルス波形測定にはストリークカメラ (HTV C979) を使用した。TEA



(図 1)

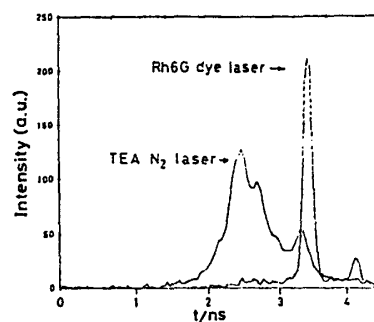
N_2 レーザーの放電電圧は 12 kV である。両端から発するレーザー光の尖頭出力が各々 50 kW、パルス幅 750 ps、くり返し 10 Hz のものが得られた。ローダミン 6 G 色素レーザーは、増幅器と一段通ることによって出力が約 10 倍となり、尖頭出力が 5 kW、パルス幅 80~100 ps のものが得られた。

色素レーザーの発振機構を調べるために、色素セル (OC) と出力反射鏡 (OM: 反射率 50%) との距離 (d)、及び色素セルと回折格子 (G) との距離 (l) とをパラメーターにして、パルス波形を観測した。出力反射鏡と回折格子で共振器を構成した発振器から発するレーザー光のパルス幅が、 d と l に対してどのように変化するかを図 2 に示す。その結果から、色素レーザーの最短パルス (60 ps) は、 $d = 10$ mm、 $l = 105$ mm のときに得られる



(図 2)

ことがわかった。励起光源であるTEA N_2 レーザーと色素レーザーの
パルス波形と同時に測定したものを図3に示す。それによると、 N_2
レーザーの発振の終了する時間の少し手前で色素レーザーの発振が
起こることがわかった。レート方程式を用いた解析を行ない、上記
の観測パルス波形の α , β 依存性と半定量的に説明することができ
た。

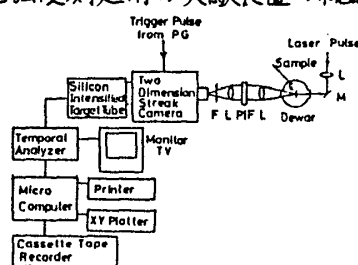


(図3)

2-2 アモルファスアントラセンの蛍光測定

TEA N_2 レーザーを励起光源として、アントラセンのアモルファスフィルムから発する蛍光強度の減
衰曲線を観測した。試料は充分帯域精製したアントラセンを、石英ガラス(基板温度96K)上へ真空
蒸着して作成した。実験はすべて蒸着温度と同じ96Kで行なった。蛍光強度測定用の実験装置の概略
図を図4に示す。試料からの蛍光はレンズで集光し、ポリクロメータ

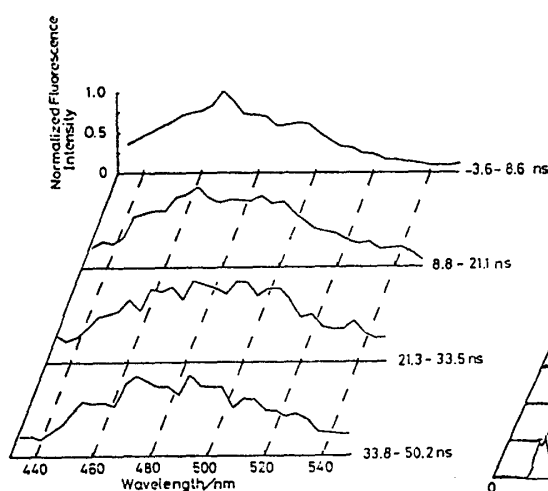
ーとして使用した波長分解能20nm、波長領域400~700nmの連続干
渉フィルター(PIF)を通した。更に、レンズで二次元ストリークカメ
ラのスリット上に焦点を結ばせた。ストリークカメラは掃引速度の遅
い(100ns~1ms)HTVC1155(時間分解能<1ns)である。測定装置全
体の時間分解能は1.5nsであった。時間と波長の二次元測定より一度 (図4)



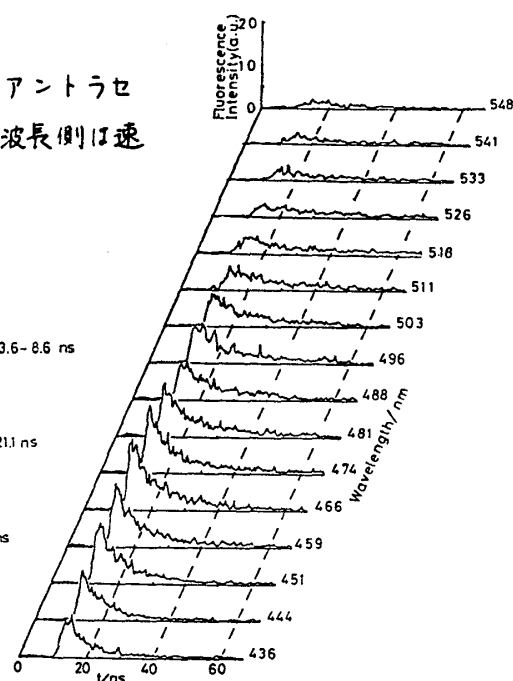
に100nmの範囲のスペクトルを64分割して測定できた。単一波長の蛍光減衰曲線の一次元測定の場合には、PIFの代わりに干渉フィルター(IF)を用いた。TEA N_2 レーザーのジッターは約5nsであった。そのための各回のデータはすぐにマイクロコンピュータに転送後、時間標準を補正して積算を行ない、データのS/Nの向上をはかった。

3 アモルファスアントラセン実験結果

二次元ストリークカメラを用いて測定した。アモルファスアントラセンの16波長の蛍光強度の時間依存性を図5に示す。図より短波長側は速い減衰を行ない、長波長側は遅い減衰を行なうことがわかる。励起後遅延時間一定の蛍光強度の波長依存性を図6に示す。励起直後、470nm付近にあった蛍光極大が、励起後45ns後に485nm付近 (図6)



(図6)



(図5)

に移動することがわかる。

干渉フィルターを用いてストリークカメラを一次元的に使用して、5種類の波長で測定した結果と図7に示す。図より減衰曲線が明らかに単純な単一指数関数的ではなくて、いくつかの発光種が存在することがわかる。

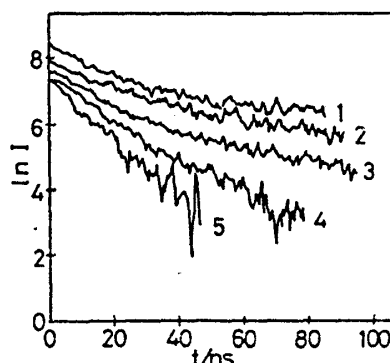
2種類の発光種が存在すると仮定すると、蛍光強度 I は各々の寿命を τ_1, τ_2 、初期強度を I_1, I_2 とすると次式のように表わされる。

$$I = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

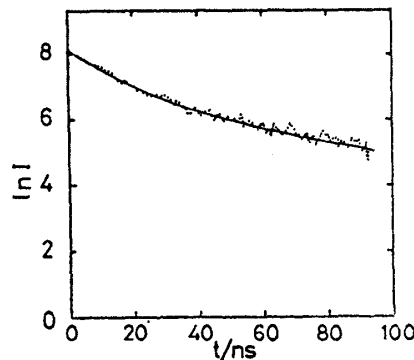
520nm の場合について(1)式を適用して得られた結果は $I_1/I_2=2.8$ $\tau_1=12.2\text{ns}$ 、 $\tau_2=56.7\text{ns}$ であった。図8に実測値と計算値の図を示す。点線が実測値であり、実線が計算値である。他の4種類の波長についても同様なことを行なった。その結果、少なくとも3つ以上の寿命の成分があることがわかった。

この事とアモルファスアントラセンからの蛍光スペクトルが、結晶のそれより長波長側に移動していることから、結晶に比べてエネルギーの低いいくつかのエキシマー状態が存在すると考えられる。また励起光強度依存性の測定から、励起光強度が強いほど、全ての成分の寿命が短くなった。これはアモルファス状態でも、エネルギー移動が起きてエキシマー間相互作用による自己消光が起こっているためであると考えられる。

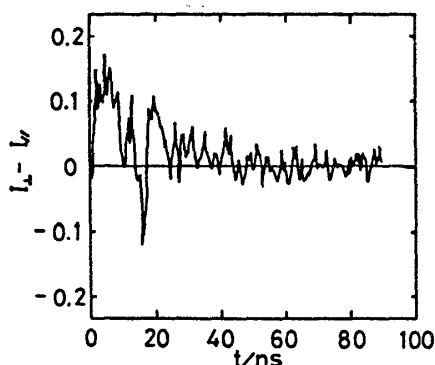
偏光子を通した N_2 レーザー光でアモルファスアントラセンと励起した。蛍光は励起光の偏光に対して平行と垂直方向についておのおの測定した。430nmと550nmの2つの波長について、垂直方向の強度から平行方向の強度と差し引いたものと図9、10に示す。430nmの場合には、わずかな差が見い出せたが、他の波長については、有意の差がみられなかった。



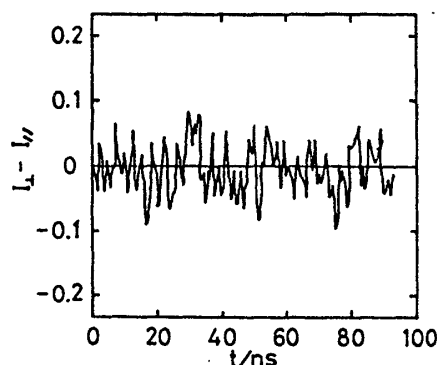
(図7) 用いた干渉フィルターの透過中心波長は以下の通り 1. 580nm 2. 550nm 3. 520nm 4. 460nm 5. 430nm



(図8) 520nmの蛍光減衰曲線
点線は実測値
実線は計算値



(図9) 干渉フィルター 430nm
垂直成分の蛍光強度 I_{\perp} から平行成分の
蛍光強度 I_{\parallel} と差し引いている



(図10) 干渉フィルター 550nm

以上の研究は東大理学部物理学教室 打木久雄 博士、お茶の水女子大学理学部化学教室 丸山有成教授、奥村千英子氏、学習院大学理学部化学教室 石坂進一氏の協力による。